

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-502310

(43) 公表日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 1 1 D 1/94		9546-4H	
A 6 1 K 7/075		8615-4C	
	7/50	9164-4C	
C 1 1 D 1/12		9546-4H	
	1/66	9546-4H	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-509580
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)10月6日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)4月11日
 (86) 国際出願番号 PCT/EP93/02727
 (87) 国際公開番号 WO94/09102
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)4月28日
 (31) 優先権主張番号 P4234487.5
 (32) 優先日 1992年10月14日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, JP, US

(71) 出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン
 ドイツ連邦共和国デー - 40191デュッセルドルフ (番地の表示なし)
 (72) 発明者 ギーゼン、ブリギッテ
 ドイツ連邦共和国デー - 40235デュッセルドルフ、ベックリンシュトラアセ2番
 (72) 発明者 クライエンフェルト、ギュンター
 ドイツ連邦共和国デー - 40589デュッセルドルフ、アム・ネットヒェスフェルト8番
 (74) 代理人 弁理士 青山 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性洗剤混合物

(57) 【要約】

固体含量に対して、a) アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド5～20重量%、b) アルキルスルフェート25～40重量%、c) アルキルエーテルスルフェート35～65重量%、およびd) 両性または双性イオン性界面活性剤5～20重量%を含有する水性洗剤混合物は、洗浄、食器洗浄、発泡および清浄性、並びに皮膚化粧品適合性に関して、相乗効果を示す。従って、そのような水性洗剤混合物は、多くの界面活性剤、とりわけ食器手洗い用洗剤の製造に適している。

【特許請求の範囲】

1. 固体含量に対して、

- a) アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド 5～20 重量%、
- b) アルキルスルフェート 25～40 重量%、
- c) アルキルエーテルスルフェート 35～65 重量%、および
- d) 両性または双性イオン性界面活性剤 5～20 重量%

を含有する水性洗剤混合物。

2. 式：



[式中、 R^1 は炭素原子数 4～22 の直鎖または分枝状アルキルまたはアルケニル基であり、 $[G]$ は炭素原子数 5 または 6 のグリコース単位であり、 p は 1～10 の数である。]

で示されるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドを含有する請求項 1 記載の水性洗剤混合物。

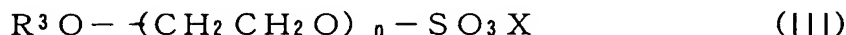
3. 式：



[式中、 R^3 は炭素原子数 6～22 の直鎖または分枝状アルキルまたはアルケニル基であり、 X はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。]

で示されるアルキルスルフェートを含有する請求項 1 記載の水性洗剤混合物。

4. 式：



[式中、 R^3 は炭素原子数 6～22 の直鎖または分枝状アルキルまたはアルケニル基であり、 n は 1～10 の数であり、 X はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。]

で示される狭範囲脂肪アルコールエーテルスルフェートを含有する請求項 1 記載の水性洗剤混合物。

5. アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミノプロピオネート、アミノグリシネート、イミダゾリニウムベタインおよびスルホベタインから成る群

から選択する両性または双性イオン性界面活性剤を含有する請求項1記載の水性洗剤混合物。

6. 固体含量に対して、

- a) アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド12～15重量%、
- b) アルキルスルフェート20～30重量%、
- c) アルキルエーテルスルフェート40～60重量%、および
- d) 両性または双性イオン性界面活性剤12～15重量%

を含有する請求項1記載の水性洗剤混合物。

7. 固体含量が15～50重量%である請求項1記載の水性洗剤混合物。

8. 固体含量に対して、

- a) アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド5～20重量%、
- b) アルキルスルフェート25～40重量%、
- c) アルキルエーテルスルフェート35～65重量%、および
- d) 両性または双性イオン性界面活性剤5～20重量%

を含有する食器手洗い用洗剤。

9. 請求項1記載の洗剤混合物の用途であって、洗濯用洗剤、食器洗い用洗剤、清浄剤、毛髪手入れ用製剤および個人衛生製剤の製造のための用途。

【発明の詳細な説明】

水性洗剤混合物

発明の分野

本発明は、アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド、アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、および両性または双性イオン性界面活性剤を含有する水性洗剤混合物、該混合物を含有する食器手洗い用洗剤、並びに該化合物の、界面活性剤製造のための用途に関する。

従来技術

アルキルオリゴグリコシド、およびとりわけアルキルオリゴグリコシドは、天然原料（脂肪アルコールおよび糖）から得られる故に重要性の高まりつつある、例えば食器手洗い用洗剤または化粧品中に用いられているノニオン性界面活性剤である〔テンス・サーフ・デト（Tens. Surf. Det.）28、413（1991）参照〕。その性能は良好であるが、個々の成分の性能が相乗的に高められたアルキルグリコシド含有洗剤混合物が、更に必要とされている。

好ましい性質を有するアルキルオリゴグリコシド含有洗剤混合物を開発する試みは、これまで数多くなされてきた。

例えば欧州公告特許EP-B-0070074、0070075、0070076および0070077〔プロクター・アンド・ギャンブル（Procter & Gamble）〕には、アルキルオリゴグリコシドと、アニオン性界面活性剤（例えば石鹼、アルキルベンゼンスルホネート、脂肪アルコールスルフェート、従来の脂肪アルコールエーテルスルフェート、 α -オレフィンスルホネートおよびアルカンスルホネート）および要すればベタイン界面活性剤との高発泡性組み合わせが記載されている。

ドイツ連邦共和国公開特許DE-A13534082には、アニオン性のスルフェートまたはスルホネート界面活性剤、アルキルオリゴグリコシドおよび脂肪酸アルカノールアミドの組み合わせを含有する、皮膚に穏やかな食器洗い用洗剤が記載されている。

しかし、そのような既知の洗剤混合物を界面活性剤中に使用する場合、性能

および生態毒物学的適合性の低下が避けられないことがある。

従って、本発明の課題は、一層改善された性質を有するアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド含有洗剤混合物を開発することであった。

発明の説明

本発明は、固体含量に対して、

- a) アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド 5～20 重量%、
- b) アルキルスルフェート 25～40 重量%、
- c) アルキルエーテルスルフェート 35～65 重量%、および
- d) 両性または双性イオン性界面活性剤 5～20 重量%

を含有する水性洗剤混合物に関する。

驚くべきことに、本発明の洗剤混合物は、相乗効果によって個々の成分よりも優れた洗浄力、食器洗浄力、発泡性、清浄性、および皮膚－化粧品適合性を有することがわかった。

a) アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド (APG) は、関連の有機合成化学的方法によって調製し得る既知の物質である。それに関する多くの文献の例は、欧州公開特許 EP-A1-0301298 および国際特許出願公開 WO90/3977 である。

アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドは、式：



[式中、 R^1 は炭素原子数 4～22 の直鎖または分枝状アルキルまたはアルケニル基であり、 $-[G]$ は炭素原子数 5 または 6 のグリコース単位であり、 p は 1～10 の数である。]

で示される。

アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドは、炭素原子数 5 または 6 のアルドースまたはケトース、好ましくはグルコースから誘導し得る。すなわち、好ましいアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドは、アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドである。

式 (I) 中の p は、オリゴマー化度 (DP 度)、すなわちモノーおよびオリゴ

グリコシドの分布を示し、1～10の数である。個々の化合物については、pは常に整数であり、とりわけ1～6の値であり得るが、アルキルオリゴグリコシドとしてのpは分析学的測定計算値であって、通例分数である。平均オリゴマー化度pが1.1～3.0であるアルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドを使用することが好ましい。オリゴマー化度1.7未満、とりわけ1.2～1.4のアルキルおよび／またはアルケニルグリコシドが、性能の点で好ましい。

アルキルまたはアルケニル基R¹は、炭素原子数4～11、好ましくは8～10の第一級アルコールから誘導し得る。その例は、ブタノール、カプロンアルコール、カプリルアルコール、カプリンアルコールおよびウンデシルアルコール、並びにそれらの工業用混合物、例えば、工業用脂肪アルコールエチルエステルを水素化することによって、またはレーレン (Roelen) のオキシ合成由来のアルデヒドを水素化することによって得られる混合物である。工業用C₈₋₁₈ヤシ油脂肪アルコールの分留において最初の留出物として得られ、不純物としてのC₁₂アルコール含量が6重量%未満であり得る脂肪アルコールから誘導した、鎖長C₈～C₁₀のアルキルオリゴグリコシド (DP=1～3)、および工業用C_{9/11}オキシアルコールから誘導したアルキルオリゴグリコシド (DP=1～3) が好ましい。

アルキルまたはアルケニル基R¹は、炭素原子数12～22、好ましくは12～14の第一級アルコールから誘導してもよい。その例は、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリルアルコール、アラキルアルコール、ガドレイルアルコール、ベヘニルアルコールおよびエルシルアルコール、並びに前記のようにして得られるそれらの工業用混合物である。水素化C_{12/14}ヤシ油アルコールから誘導したアルキルオリゴグリコシド (DP=1～3) が好ましい。

b) 本発明に従って使用し得る脂肪アルコールスルフェート (FAS) は、式：



[式中、R³は炭素原子数6～22の直鎖または分枝状アルキルまたはアルケニ

ル基であり、Xはアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。]

で示される。

このような物質も、既知の化合物で、脂肪アルコールの硫酸化によって合成し得る。そのような化合物の例は、カブロンアルコール、カプリルアルコール、カプリンアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリニルアルコール、アラキルアルコール、ガドレイルアルコール、ベヘニルアルコールおよびエルシルアルコール並びにそれらの工業用混合物のスルフェートである。工業用C_{12/18}ヤシ油脂肪アルコールまたはC_{16/18}獣脂脂肪アルコール留分のスルフェートであって、ナトリウム塩の形態のものを使用することが好ましい。

c) 本発明に従って使用し得る脂肪アルコールエーテルスルフェート (F E S) は、式:



[式中、R³は炭素原子数6～22の直鎖または分枝状アルキルまたはアルケニル基であり、nは1～10の数であり、Xはアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。]

で示される。

そのような物質も、既知の化合物で、脂肪アルコールポリグリコールエーテルの硫酸化によって合成し得る。例えば国際特許出願公開WO 91/05764、およびディ・エル・スミス (D. L. Smith) のジャーナル・オブ・アメリカン・オイル・ケミスト・ソサエティ (J. Am. Oil. Chem. Soc.) 68, 629 (1991) (概要を記した文献) に記載されているNREタイプのFESを使用することが好ましい (NRE=狭範囲エトキシレート)。

そのような化合物の例は、カブロンアルコール、カプリルアルコール、カプリンアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、エライジルアルコール、ペトロセリニルアルコール、アラキルアルコール、ガドレ

イルアルコール、ベヘニルアルコールおよびエルシルアルコール並びにそれらの
工

業用混合物1モルに対する、エチレンオキシド1～10モル付加物（通常範囲または狭範囲）の硫酸化生成物である。炭素原子数12～18の飽和ヤシ油脂肪アルコールのエチレンオキシド2～7モル付加物のスルフェートであって、ナトリウム、カリウムおよび／またはマグネシウム塩の形態のものが好ましい。焼成または特に疎水化ハイドロタルサイトの存在下に合成し、それ故特に有利な狭い同族体分布を有する脂肪アルコールポリグリコールエーテルから誘導した脂肪アルコールエーテルスルフェートを使用することが好ましい。

d) 適当な両性または双性イオン性界面活性剤は、例えば、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミノプロピオネート、アミノグリシネート、イミダゾリニウムベタインおよび／またはスルホベタインである。

そのような化合物の例は、第一級もしくは第三級脂肪アミン、脂肪酸アミド、脂肪酸アミドアミンまたは脂肪アルキルイミダゾリンと、クロロ酢酸ナトリウム、アクリレートまたはクロロヒドロキシプロパンスルホン酸との反応生成物である。そのような化合物の製造および構造に関しては、ファルベ (Falbe) (編)、「サーファクタンツ・イン・コンシューマー・プロダクツ (Surfactants in Consumer Products)」、シュプリンガー・フエアラーク (Springer-Verlag)、1986、114～119頁を参照し得る。工業用C_{12/14}またはC_{12/18}ヤシ油脂肪酸と、ジメチルアミノプロピルアミンとを縮合させ、次いでクロロ酢酸ナトリウムと反応させることによって得たアルキルアミドベタインが好ましい。

特に有利な性能を有する水性洗剤混合物は、固体含量に対して、

- a) アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド12～15重量%、
 - b) アルキルスルフェート20～30重量%、
 - c) アルキルエーテルスルフェート40～60重量%、および
 - d) 両性または双性イオン性界面活性剤12～15重量%
- を含有する。

更に、以下の組成条件が特に有利であることがわかった（所定の範囲内で）：

・脂肪アルコールスルフェートと脂肪アルコールエーテルスルフェートとの重量比66:34

・アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシドと、両性または双性イオン性界面活性剤との重量比50:50

・脂肪アルコールスルフェート／脂肪アルコールエーテルスルフェートと、アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド／両性または双性イオン性界面活性剤との重量比70:30。

脂肪アルコールスルフェートと脂肪アルコールエーテルスルフェートとの重量比に関して、FESは通例、対応するFASのフラクションをも含有することを考慮することが重要である。

本発明の水性洗剤混合物は、成分の水溶液を、要すれば30～50℃の高温で、単に機械的に混合することによって製造し得る；この混合工程の間に、化学反応は起こらない。水性洗剤混合物の固体含量は、15～50重量%、好ましくは20～40重量%であり得る。

本発明は、固体含量に対して、

- a) アルキルおよび／またはアルケニルオリゴグリコシド5～20重量%、
- b) アルキルスルフェート25～40重量%、
- c) アルキルエーテルスルフェート35～65重量%、および
- d) 両性または双性イオン性界面活性剤5～20重量%

を含有する食器手洗い用洗剤にも関する。

本発明の食器手洗用水性洗剤は、前記洗剤混合物に加えて、他の通常の成分、例えば他のアニオン性、ノニオン性または両性もしくは双性イオン性界面活性剤、発泡促進剤、香料などをも含有し得る。製剤は通例、洗剤の固体含量に対して、例えばFES47重量%、FAS23重量%、APG15重量%およびアルキルアミドベタイン15重量%を含有し得る。食器手洗い用洗剤の固体含量は、15～50重量%であり得、好ましくは20～40重量%である。

工業的適用

本発明の洗剤混合物は、優れた洗浄、食器洗浄および清浄作用によって、並び

に高い皮膚－化粧品および生態毒物学的適合性によって特徴付けられる。

従って、本発明は、本発明の洗剤混合物の用途であって、洗濯用洗剤、食器洗

い用洗剤、清浄製剤、毛髪手入れ用製剤および個人衛生製剤の製造において、洗剤混合物を製剤に対して1～50重量%、好ましくは10～30重量%の量で使用する用途にも関する。

以下の実施例は、本発明を制限することなく説明することを意図するものである：

実施例

I. 使用した界面活性剤

APG：C_{12/14}ヤシ油アルキルオリゴグルコシド

プランタレン (Plantaren、商標) APG 600 (30重量%水性ペースト)

FAS：C_{12/14}ヤシ油脂肪アルコールスルフェート

テキサボン (Texapon、商標) LS 35 (35重量%水性ペースト)

FES：C_{12/14}ヤシ油脂肪アルコール2EO付加物スルフェートNa塩

テキサボンNSO (28重量%水溶液)

AMP：C_{12/14}ヤシ油脂肪酸アミドから誘導したベタイン界面活性剤

デヒトン (Dehyton、商標) K

使用した界面活性剤はいずれも、ドイツ連邦共和国デュッセルドルフのヘンケル社 (Henkel-KGaA) の製品である。

II. 食器洗浄作用 (DWP) の評価

ソーサー (皿) 試験 [フェッテ, ザイフェン, アンシュトリッヒミッテル (Fette, Seifen, Anstrichmitt.) 74, 163 (1972)] によって、食器洗浄作用を試験した。この目的のために、直径14cmのソーサーをそれぞれ、牛脂 (酸価9～10) 2cm³で汚し、室温で24時間放置した。次いで、ソーサーを、硬度16° dの水道水5 lにより50℃で濯いだ。試験混合物を、活性物質0.15 g/lの用量で使用した。泡が完全に消えた時点で、食器洗浄試験を終了した。食器洗浄試験の結果を、綺麗なソーサーの数として第1表に示す。

第 1 表：洗浄作用試験

(%は重量%)

実施例	<u>A P G</u> %	<u>F A S</u> %	<u>F E S</u> %	<u>A M P</u> %	<u>D W P</u> %
1	5	30	60	5	13.5
2	10	27	53	10	15
3	15	23	47	15	16
4	20	20	40	20	13.5
C1	0	34	66	0	10.5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 93/02727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C11D1/94 A61K7/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C11D A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,91 11506 (HENKEL) 8 August 1991 see page 1; examples	1-5,7-9
A	EP,A,0 232 153 (UNILEVER) 12 August 1987 see page 15; claim 6; table 6	1,7,9
A	US,A,4 668 422 (A. MALIK) 26 May 1987 see column 5; table A	1,9
A	EP,A,0 341 071 (UNILEVER) 8 November 1989 see claims 1-6	1,9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 March 1994		Date of mailing of the international search report 08.04.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 3818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pfannenstein, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int ional Application No
PCT/EP 93/02727

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9111506	08-08-91	DE-A-	4003098	08-08-91
		EP-A-	0513138	19-11-92
EP-A-0232153	12-08-87	AU-B-	588967	28-09-89
		AU-A-	6819987	06-08-87
		CA-A-	1311661	22-12-92
		JP-A-	62215699	22-09-87
US-A-4668422	26-05-87	NONE		
EP-A-0341071	08-11-89	AU-B-	615740	10-10-91
		AU-A-	3398989	09-11-89
		JP-A-	1318089	22-12-89

Form PCT/ISA/210 (patent family search) (July 1992)

フロントページの続き

- (72) 発明者 ジルダート、アンドレアス
ドイツ連邦共和国デー - 40589デュッセル
ドルフ、アム・ネットヒェスフェルト25番
- (72) 発明者 シュミット、カール・ハインツ
ドイツ連邦共和国デー - 40822メットマン、
シュティフター・シュトラアセ10番